

0014155451

WPI Acc no: 2004-340376/

Related WPI Acc No: 2004-329813; 2004-329814; 2004-329815; 2004-340372; 2004-340373; 2004-340374; 2004-340375; 2004-364672; 2004-399799

XRAM Acc no: C2004-129197

**Cosmetic composition comprising a nonelastomeric or styrene-free film-forming linear ethylenic block copolymer and an organic liquid medium forms a coating with a defined low transfer**

Patent Assignee: L'OREAL SA (OREA)

Inventor: BLIN X; FERRARI V; LION B

Patent Family: 6 patents, 105 countries

Patent Number	Kind	Date	Application Number </TH>	Kind	Date	Update	Type
WO 2004028491	A2	20040408	WO 2003FR2845	A	20030926	200431	B
AU 2003286204	A1	20040419	AU 2003286204	A	20030926	200462	E
EP 1545438	A2	20050629	EP 2003776945	A	20030926	200543	E
			WO 2003FR2845	A	20030926		
JP 2006507366	W	20060302	WO 2003FR2845	A	20030926	200621	E
			JP 2005501932	A	20030926		
AU 2003286204	A8	20051103	AU 2003286204	A	20030926	200629	E
US 20060147403	A1	20060706	WO 2003FR2845	A	20030926	200645	E
			US 2005529264	A	20051219		

Priority Applications (no., kind, date): FR 200216437 A 20021220; FR 200211949 A 20020926; FR 20036121 A 20030521

Patent Details								
Patent Number	Kind	Lan	Pgs	Draw	Filing Notes			
WO 2004028491	A2	FR	54	0				
National Designated States,Original	AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH CN CO CR CU CZ DE DK DM DZ EC EE EG ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NI NO NZ OM PG PH PL PT RO RU SC SD SE SG SK SL SY TJ TM TN TR TT TZ UA UG US UZ VC VN YU ZA ZM ZW							
Regional Designated States,Original	AT BE BG CH CY CZ DE DK EA EE ES FI FR GB GH GM GR HU IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT RO SD SE SI SK SL SZ TR TZ UG ZM ZW							
AU 2003286204	A1	EN			Based on OPI patent	WO 2004028491		
EP 1545438	A2	FR			PCT Application	WO 2003FR2845		
					Based on OPI patent	WO 2004028491		
Regional Designated States,Original	AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI SK TR							
JP 2006507366	W	JA	42		PCT Application	WO 2003FR2845		
					Based on OPI patent	WO 2004028491		
AU 2003286204	A8	EN			Based on OPI patent	WO 2004028491		
US 20060147403	A1	EN			PCT Application	WO 2003FR2845		

### Alerting Abstract WO A2

NOVELTY - Cosmetic composition comprising a nonelastomeric or styrene-free film-forming linear ethylenic block copolymer and an organic liquid medium forms a coating with a transfer of no more than 35%.

DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for a cosmetic kit comprising a composition as above in a compartment of a container with a closure.

USE - The composition is useful for forming a transferless coating (especially make-up) on keratinic materials, especially the skin or lips (claimed).

ADVANTAGE - The composition forms coatings that are transferless and comfortable on the skin and lips.

### Technology Focus

POLYMERS - Preferred Copolymer: This comprises two blocks selected from: polymethyl methacrylate, polyisobutyl (meth)acrylate or polyisobornyl (meth)acrylate; polyalkyl acrylates in which the alkyl group has 1-10 carbon atoms but is not t-butyl; and polymethyl methacrylate, polyisobornyl (meth)acrylate, polybutyl acrylate or poly-2-

ethylhexyl acrylate. The blocks can also include other monomer units, especially (meth)acrylic acid, trifluoroethyl methacrylate or alkyl acrylates. Preferred Composition: The composition includes a volatile oil, e.g. octamethylcyclotetrasiloxane, decamethylcyclopentasiloxane, dodecamethylcyclohexasiloxane, heptamethyl hexyl trisiloxane, heptamethyl octyl trisiloxane, octamethyltrisiloxane or decamethyltetrasiloxane.

ORGANIC CHEMISTRY - The composition preferably includes a volatile oil, e.g. isododecane, isodecane or isohexadecane.

## Original Publication Data by Authority

### Original Abstracts:

The invention relates to a cosmetic composition comprising at least one cosmetically acceptable organic liquid medium and at least one filmogenic, linear, sequenced, ethylenic polymer, said polymer being such that when a sufficient amount thereof is present in the composition, said composition can form a deposit whose transfer is 35% or less. The invention can be used in makeup and in the care of keratin materials, i.e. skin and lips.

The invention relates to a cosmetic composition comprising at least one cosmetically acceptable organic liquid medium and at least one film-forming linear block ethylenic polymer, the said polymer being such that, when it is present in sufficient amount in the composition, the said composition is capable of forming a deposit that has a transfer of less than or equal to 35%. Application to making up and caring for keratin materials, especially the skin and the lips.

The invention relates to a cosmetic composition comprising at least one cosmetically acceptable organic liquid medium and at least one filmogenic, linear, sequenced, ethylenic polymer, said polymer being such that when a sufficient amount thereof is present in the composition, said composition can form a deposit whose transfer is 35% or less. The invention can be used in makeup and in the care of keratin materials, i.e. skin and lips.

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
8 avril 2004 (08.04.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/028491 A2

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
A61K 7/025, C08F 265/06

(74) Mandataire : L'OREAL; Kromer, Christophe-D.I.P.I.,  
25-29, quai Aulagnier, F-92600 Asnieres (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2003/002845

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,  
MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,  
SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :  
26 septembre 2003 (26.09.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) Données relatives à la priorité :

02/11949 26 septembre 2002 (26.09.2002) FR  
02/16437 20 décembre 2002 (20.12.2002) FR  
03/06121 21 mai 2003 (21.05.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée  
dès réception de ce rapport

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : FERRARI,  
Véronique [FR/FR]; 12, rue Saint Georges, F-94700  
Maisons-Alfort (FR). BLIN, Xavier [FR/FR]; 24, rue de  
Staël, F-75015 Paris (FR). LION, Bertrand [FR/FR]; 3,  
rue Monsieur Le Prince, F-95270 Luzarches (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

WO 2004/028491 A2

(54) Title: NON-TRANSFER COSMETIC COMPOSITION COMPRISING A SEQUENCED POLYMER

(54) Titre : COMPOSITION COSMETIQUE NON TRANSFERT COMPRENANT UN POLYMERÉ SEQUENCE

(57) Abstract: The invention relates to a cosmetic composition comprising at least one cosmetically acceptable organic liquid medium and at least one filmogenic, linear, sequenced, ethylenic polymer, said polymer being such that when a sufficient amount thereof is present in the composition, said composition can form a deposit whose transfer is 35 % or less. The invention can be used in makeup and in the care of keratin materials, i.e. skin and lips.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet une composition cosmétique comprenant au moins un milieu liquide organique cosmétiquement acceptable et au moins un polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène, ledit polymère étant tel, que lorsqu'il est présent en quantité suffisante dans la composition, cette dernière est apte à former un dépôt ayant un transfert inférieur ou égal à 35%. Application au maquillage et au soin des matières kératiniques, notamment de la peau et des lèvres.

## Composition cosmétique non transfert comprenant un polymère séquencé

La présente invention a pour objet une composition cosmétique comprenant un polymère séquencé particulier destinée à être appliquée sur les matières kératiniques d'êtres humains, comme la peau, les lèvres, les cils, les sourcils, les ongles, les cheveux. La composition est plus particulièrement destinée à être appliquée sur la peau ou les lèvres.

La composition selon l'invention peut être une composition de maquillage ou une composition de soin des matières kératiniques, en particulier de la peau et des lèvres, et de préférence une composition de maquillage.

La composition de maquillage peut être un produit de maquillage des lèvres (rouge à lèvres), un fond de teint, un fard à paupières, un fard à joue, un produit anticernes, un eye-liner, un produit de maquillage du corps, un mascara, un vernis à ongles, un produit de maquillage des cheveux.

La composition de soin peut être un produit de soin de la peau du corps et du visage, notamment un produit solaire, un produit de coloration de la peau (tel qu'un autobronzant). La composition peut être également un produit capillaire, notamment pour le maintien de la coiffure ou la mise en forme des cheveux.

Les compositions de rouge à lèvres et fond de teint sont couramment employées pour apporter une couleur esthétique aux lèvres ou à la peau, notamment au visage. Ces produits de maquillage contiennent généralement des phases grasses telles que des cires et des huiles, des pigments et/ou charges et éventuellement des additifs comme des actifs cosmétiques ou dermatologiques.

Ces compositions, lorsqu'elles sont appliquées sur la peau, présentent l'inconvénient de transférer, c'est-à-dire de se déposer au moins en partie, en laissant des traces, sur certains supports avec lesquels elles peuvent être mises en contact et notamment un verre, une tasse, une cigarette, un vêtement ou la peau. Il s'ensuit une persistance médiocre du film appliqué, nécessitant de

renouveler régulièrement l'application de la composition de fond de teint ou de rouge à lèvres. Par ailleurs, l'apparition de ces traces inacceptables notamment sur les cols de chemisier peut écarter certaines femmes de l'utilisation de ce type de maquillage.

5

On recherche donc des compositions de maquillage pour les lèvres et la peau dites « sans transfert » qui présentent l'avantage de former un dépôt qui ne se dépose pas, au moins en partie, sur les supports avec lesquels elles sont mises en contact (verre, vêtements, cigarette, tissus).

10

Pour limiter le transfert des compositions cosmétiques, il est connu d'employer des huiles volatiles, notamment à des teneurs supérieures à 40 % en poids. Ces huiles volatiles présentes en grande quantité rendent le produit de maquillage, notamment le rouge à lèvres, inconfortable pour l'utilisatrice : le dépôt de maquillage confère une sensation de dessèchement et de tiraillement.

Il est également connu des produits sous forme de deux compositions distinctes à appliquer l'une sur l'autre sur les lèvres pour obtenir un maquillage sans transfert. Par exemple, le produit LIP FINITY de MAX FACTOR est un produit bi-couche dont la composition de base (dite base coat) contient une résine de silicium et des huiles volatiles, et la composition de surface (dite top coat) contient un ester de saccharose (comme décrit dans la demande WO 97/17057) pour améliorer le confort du produit de maquillage non transfert. Toutefois, l'application de deux compositions pour se maquiller peut être rédhibitoire pour certaines utilisatrices.

25

La présente invention a pour but de fournir une nouvelle voie de formulation d'une composition cosmétique, notamment de maquillage, permettant d'obtenir un dépôt ayant de bonnes propriétés de non transfert, notamment sans utiliser un taux important d'huiles volatiles, ledit dépôt pouvant être obtenu avec cette seule composition.

L'invention a également pour but de fournir une composition cosmétique, notamment de maquillage, permettant d'obtenir un dépôt sur la peau ou les lèvres confortable.

5 Les inventeurs ont découvert qu'il est possible d'obtenir une telle composition en utilisant un polymère séquencé particulier tel que décrit ci-après. La composition permet d'obtenir un dépôt, notamment un maquillage des matières kératiniques, en particulier de la peau ou des lèvres, présentant de bonnes propriétés de non transfert. De plus, le dépôt obtenu sur la peau ou les lèvres ne provoque pas de 10 sensation de dessèchement ou de tiraillement pour l'utilisatrice : le dépôt est donc confortable.

15 De façon plus précise, la présente invention a donc pour objet une composition cosmétique comprenant au moins un milieu liquide organique cosmétiquement acceptable et au moins un polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène tel que décrit ci après, la composition étant notamment telle que définie ci-après.

20 Avantageusement, selon un premier mode de réalisation de la composition selon l'invention, le polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène est exempt de styrène et est tel, que lorsqu'il est présent en quantité suffisante dans la composition, cette dernière est apte à former un dépôt ayant un transfert inférieur ou égal à 35 %.

25 Avantageusement, selon un deuxième mode de réalisation de la composition selon l'invention, le polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène est non élastomère et est tel, que lorsqu'il est présent en quantité suffisante dans la composition, cette dernière est apte à former un dépôt ayant un transfert inférieur ou égal à 35 %.

30 Avantageusement, la composition selon l'invention est apte à former un dépôt ayant un transfert inférieur ou égal à 35 %, de préférence inférieur ou égal à 30 %, de préférence inférieur ou égal à 25 %, de préférence inférieur ou égal à 20

%, de préférence inférieur ou égal à 15 %, de préférence inférieur ou égal à 10 %, de préférence inférieur ou égal à 5 %.

5 L'invention a également pour objet un procédé cosmétique de maquillage ou de soin non thérapeutique des matières kératiniques, en particulier de la peau ou des lèvres, comprenant l'application sur les matières kératiniques, en particulier sur la peau ou les lèvres, d'une composition telle que définie précédemment.

10 L'invention a également pour objet l'utilisation d'une composition telle que définie précédemment pour obtenir un dépôt non transfert, notamment un maquillage, sur les matières kératiniques, en particulier sur la peau ou les lèvres.

15 L'invention a également pour objet l'utilisation d'un polymère séquencé tel que défini précédemment, dans une composition cosmétique comprenant un milieu liquide organique cosmétiquement acceptable, pour obtenir un dépôt, notamment un maquillage, non transfert sur les matières kératiniques, en particulier sur la peau ou les lèvres.

20 Le transfert du dépôt obtenu avec la composition selon l'invention est déterminé selon le protocole décrit ci-après.

25 On préchauffe un support (rectangle de 40 mm X 70 mm et d'épaisseur 3 mm) de mousse de polyéthylène adhésif sur une des faces ayant une densité de 33 kg/m<sup>3</sup> (vendue sous la dénomination RE40X70EP3 de la société JOINT TECHNIQUE LYONNAIS IND) sur une plaque chauffante maintenue à la température de 40 °C pour que la surface du support soit maintenue à une température de 33 °C ± 1 °C.

30 Tout en laissant le support sur la plaque chauffante, on applique la composition sur toute la surface non adhésive du support en l'étalant à l'aide d'un pinceau pour obtenir un dépôt de la composition d'environ 15 µm puis on laisse sécher pendant 30 minutes.

Après séchage, le support est collé par sa face adhésive sur une enclume d'un diamètre de 20 mm et munie d'un pas de vis. L'ensemble support/dépôt est ensuite découpé à l'aide d'un emporte- pièce d'un diamètre de 18 mm. L'enclume est ensuite vissée sur une presse (STATIF MANUEL IMADA SV-2 de la société 5 SOMEKO) équipée d'un dynanomètre (IMADA DPS-20 de la société SOMEKO).

Un papier blanc pour photocopieuse de 80g/m<sup>2</sup> est placé sur le socle de la presse puis on presse l'ensemble support/dépôt sur le papier à une pression de 2,5 kg pendant 30 secondes. Après retrait de l'ensemble support/dépôt, une partie du 10 dépôt a transféré sur le papier. On mesure alors la couleur du dépôt transféré sur le papier à l'aide d'un colorimètre MINOLTA CR300 , la couleur étant caractérisée par les paramètres colorimétriques L\*, a\*, b\* . On détermine les paramètres colorimétriques L\*<sub>0</sub>, a\*<sub>0</sub>, b\*<sub>0</sub> de la couleur du papier nu utilisé.

15 On détermine alors la différence de couleur ΔE1 entre la couleur du dépôt transféré par rapport à la couleur du papier nu par la relation suivante.

$$\Delta E1 = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2}$$

20 Par ailleurs, on prépare une référence de transfert total en appliquant la composition directement sur un papier identique à celui utilisé précédemment, à la température ambiante (25 °C), en étalant la composition à l'aide d'un pinceau et pour obtenir un dépôt de la composition d'environ 15 µm puis on laisse sécher pendant 30 minutes à la température ambiante (25 °C). Après séchage, on 25 mesure directement les paramètres colorimétriques L\*, a\*, b\* de la couleur du dépôt mis sur le papier, correspondant à la couleur de référence de transfert total. On détermine les paramètres colorimétriques L\*<sub>0</sub>, a\*<sub>0</sub>, b\*<sub>0</sub> de la couleur du papier nu utilisé.

30 On détermine alors la différence de couleur ΔE2 entre la couleur de référence de transfert total par rapport à la couleur du papier nu par la relation suivante.

$$\Delta E2 = \sqrt{(L^{*'} - L_0^{*'})^2 + (a^{*'} - a_0^{*'})^2 + (b^{*'} - b_0^{*'})^2}$$

Le transfert de la composition, exprimé en pourcentage, est égal au rapport :

5

$$100 \times \Delta E1 / \Delta E2$$

La mesure est effectuée sur 4 supports à la suite et la valeur de transfert correspond à la moyenne des 4 mesures obtenues avec les 4 supports.

10 Par liquide organique, on entend tout produit non aqueux liquide à température ambiante (25 °C).

15 Par milieu liquide organique cosmétiquement acceptable, on entend un milieu comprenant au moins un composé organique liquide à température ambiante (25 °C) et pression atmosphérique (10<sup>5</sup> Pa) compatible avec les matières kératiniques, notamment la peau, les lèvres, telles que les huiles ou les solvants organiques couramment employés dans les compositions cosmétiques.

20 La composition selon l'invention peut comprendre un polymère séquencé éthylénique séquencé linéaire filmogène exempt de styrène.

25 Par "polymère exempt de styrène", on entend un polymère comprenant moins de 10%, de préférence moins de 5%, de préférence moins de 2%, de préférence encore moins de 1% en poids, voire ne contient pas, de monomère styrénique tels que le styrène ou les dérivés du styrène comme par exemple le méthylstyrène, le chlorostyrène ou le chlorométhylstyrène.

30 Selon un mode de réalisation, le polymère séquencé de la composition selon l'invention est issu de monomères éthyléniques aliphatiques. Par monomère aliphatique, on entend un monomère ne comprenant aucun groupe aromatique.

Par polymère "éthylénique", on entend un polymère obtenu par polymérisation de monomères comprenant une insaturation éthylénique.

5 Par polymère "séquencé", on entend un polymère comprenant au moins 2 séquences distinctes, de préférence au moins 3 séquences distinctes.

Le polymère est un polymère à structure linéaire. Par opposition, un polymère à structure non linéaire est, par exemple, un polymère à structure ramifiée, en étoile, greffée, ou autre.

10 10 Par polymère "filmogène", on entend un polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhérant sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

15 15 De façon préférentielle, le polymère utilisé dans la composition selon l'invention ne comprend pas d'atomes de silicium dans son squelette. Par "squelette", on entend la chaîne principale du polymère, par opposition aux chaînes latérales pendantes.

20 20 Avantageusement, ledit polymère séquencé comprend au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence ayant des températures de transition vitreuse (Tg) différentes, lesdites première et deuxième séquences étant reliées entre elles par un séquence intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère 25 constitutif de la deuxième séquence.

Par "au moins" une séquence, on entend une ou plusieurs séquences.

30 30 On précise que dans ce qui précède et ce qui suit les termes "première" et "deuxième" séquences ne conditionnent nullement l'ordre desdites séquences (ou blocs) dans la structure du polymère.

De préférence, les première et deuxième séquences dudit polymère séquencé sont incompatibles l'une avec l'autre.

Par "séquences incompatibles l'une avec l'autre", on entend que le mélange formé du polymère correspondant à la première séquence et du polymère correspondant à la deuxième séquence, n'est pas miscible dans le liquide organique majoritaire en poids du milieu liquide organique de la composition, à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (10<sup>5</sup> Pa), pour une teneur du mélange de polymères supérieure ou égale à 5 % en poids, par rapport au poids total du mélange (polymères et solvant), étant entendu que :

- i) lesdits polymères sont présents dans le mélange en une teneur telle que le rapport pondéral respectif va de 10/90 à 90/10, et que
- ii) chacun des polymères correspondant au première et seconde séquences a une masse moléculaire moyenne (en poids ou en nombre) égale à celle du polymère séquencé +/- 15%.

Dans le cas où le milieu liquide organique comprend un mélange de liquides organiques, et dans l'hypothèse de deux ou plusieurs liquides organiques présents en proportions massiques identiques, ledit mélange de polymères est non miscible dans au moins l'un d'entre eux.

Bien entendu, dans le cas où le milieu liquide organique comprend un unique liquide organique, ce dernier est le liquide organique majoritaire.

Avantageusement, le liquide organique majoritaire de la composition est le solvant organique de polymérisation du polymère séquencé ou le solvant organique majoritaire du mélange de solvant organiques de polymérisation du polymère séquencé.

De préférence, le polymère séquencé utilisé pour la composition selon l'invention n'est pas hydrosoluble, c'est à dire que le polymère n'est pas soluble dans l'eau ou dans un mélange d'eau et de monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol, sans

modification de pH, à une teneur en matière active d'au moins 1% en poids, à température ambiante (25°C).

5 De préférence, le polymère séquencé utilisé dans la composition selon l'invention n'est pas un élastomère.

Par "polymère non élastomère", on entend un polymère qui, lorsqu'il est soumis à une contrainte visant à l'étirer (par exemple de 30% relativement à sa longueur initiale), ne revient pas à une longueur sensiblement identique à sa longueur 10 initiale lorsque cesse la contrainte.

De manière plus spécifique, par "polymère non élastomère" on désigne un polymère ayant une recouvrance instantanée  $R_i < à 50\%$  et une recouvrance retardée  $R_{2h} < 70\%$  après avoir subi un allongement de 30%. De préférence,  $R_i$  15 est  $< à 30\%$ , et  $R_{2h} < 50\%$ .

Plus précisément, le caractère non élastomérique du polymère est déterminé selon le protocole suivant :

On prépare un film de polymère par coulage d'une solution du polymère dans une 20 matrice téflonnée puis séchage pendant 7 jours dans une ambiance contrôlée à  $23 \pm 5^\circ\text{C}$  et  $50 \pm 10\%$  d'humidité relative.

On obtient alors un film d'environ 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur dans lequel sont découpées des éprouvettes rectangulaires (par exemple à l'emporte-pièce) d'une largeur de 15 mm et d'une longueur de 80 mm.

25 On impose à cet échantillon une sollicitation de traction à l'aide d'un appareil commercialisé sous la référence Zwick, dans les mêmes conditions de température et d'humidité que pour le séchage.

Les éprouvettes sont étirées à une vitesse de 50 mm/min et la distance entre les 30 mors est de 50 mm, ce qui correspond à la longueur initiale ( $l_0$ ) de l'éprouvette.

On détermine la recouvrance instantanée  $R_i$  de la manière suivante :

10

- on étire l'éprouvette de 30 % ( $\varepsilon_{\max}$ ) c'est-à-dire environ 0,3 fois sa longueur initiale ( $l_0$ )
- on relâche la contrainte en imposant une vitesse de retour égale à la vitesse de traction, soit 50 mm/min et on mesure l'allongement résiduel de l'éprouvette en 5 pourcentage, après retour à contrainte nulle ( $\varepsilon_i$ ).

La recouvrance instantanée en % ( $R_i$ ) est donnée par la formule ci-après:

$$R_i = (\varepsilon_{\max} - \varepsilon_i) / \varepsilon_{\max} \times 100$$

10

Pour déterminer la recouvrance retardée, on mesure l'allongement résiduel de l'éprouvette en pourcentage ( $\varepsilon_{2h}$ ).

La recouvrance retardée en % ( $R_{2h}$ ) est donnée par la formule ci-après:

15

$$R_{2h} = (\varepsilon_{\max} - \varepsilon_{2h}) / \varepsilon_{\max} \times 100$$

A titre purement indicatif, un polymère selon un mode de réalisation de l'invention possède une recouvrance instantanée  $R_i$  de 10% et une recouvrance retardée  $R_{2h}$  20 de 30%.

Avantageusement, le polymère séquencé utilisé dans la composition selon l'invention a un indice de polydispersité  $I$  supérieur à 2.

25 Le séquence intermédiaire est une séquence comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence du polymère permet de "compatibiliser" ces séquences.

30 L'indice de polydispersité  $I$  du polymère est égal au rapport de la masse moyenne en poids  $M_w$  sur la masse moyenne en nombre  $M_n$ .

On détermine les masses molaires moyennes en poids (Mw) et en nombre (Mn) par chromatographie liquide par perméation de gel (solvant THF, courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire, détecteur réfractométrique).

5 La masse moyenne en poids (Mw) du polymère séquencé utilisé dans la composition selon l'invention est de préférence inférieure ou égale à 300 000, elle va par exemple de 35 000 à 200 000, et mieux de 45 000 à 150 000.

10 La masse moyenne en nombre (Mn) du polymère séquencé utilisé dans la composition selon l'invention est de préférence inférieure ou égale à 70 000, elle va par exemple de 10 000 à 60 000, et mieux de 12 000 à 50 000.

15 L'indice de polydispersité du polymère séquencé utilisé dans la composition selon l'invention est avantageusement supérieur à 2, par exemple est supérieur à 2 et inférieur ou égal à 9, de préférence supérieur ou égal à 2,5, par exemple allant de 2,5 à 8, et mieux supérieur ou égal à 2,8, notamment de 2,8 à 6.

Chaque séquence ou bloc du polymère utilisé dans la composition selon l'invention est issue d'un type de monomère ou de plusieurs types de monomères différents.

20 Cela signifie que chaque séquence peut être constituée d'un homopolymère ou d'un copolymère ; ce copolymère constituant la séquence pouvant être à son tour statistique ou alterné.

Avantageusement, la séquence intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence du polymère est un polymère statistique.

25 De préférence, la séquence intermédiaire est issue essentiellement de monomères constitutifs de la première séquence et de la deuxième séquence.

Par "essentiellement", on entend au moins à 85%, de préférence au moins à 90%, mieux à 95% et encore mieux à 100%.

30

Avantageusement, la séquence intermédiaire a une température de transition vitreuse Tg comprise entre les températures de transition vitreuse des première et deuxième séquences.

Les températures de transition vitreuse indiquées des première et deuxième séquences peuvent être des Tg théoriques déterminées à partir des Tg théoriques des monomères constitutifs de chacune des séquences, que l'on peut trouver 5 dans un manuel de référence tel que le Polymer Handbook, 3<sup>rd</sup> ed, 1989, John Wiley, selon la relation suivante, dite Loi de Fox :

$$1/Tg = \sum_i (\varpi_i / Tg_i),$$

10  $\varpi_i$  étant la fraction massique du monomère i dans la séquence considérée et Tg<sub>i</sub> étant la température de transition vitreuse de l'homopolymère du monomère i.

Sauf indication contraire, les Tg indiquées pour les première et deuxième séquences dans la présente demande sont des Tg théoriques.

15 Avantageusement, les première et deuxième séquences du polymère sont telles que l'écart entre les températures de transition vitreuse des première et deuxième séquences est généralement supérieur à 10°C, de préférence supérieur à 20°C, et mieux supérieur à 30°C.

20 En particulier, la première séquence peut être choisie parmi :

- a) une séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C,
- b) une séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C,
- c) une séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C,

25 et la deuxième séquence choisie dans une catégorie a), b) ou c) différente de la première séquence.

On entend désigner dans la présente invention, par l'expression :

« compris entre ... et ... », un intervalle de valeurs dont les bornes mentionnées 30 sont exclues, et

« de ... à ... » et « allant de ... à ... », un intervalle de valeurs dont les bornes sont incluses.

a) Séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C

La séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C a par exemple une Tg allant de 40 à 150°C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50°C à 120 °C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C .

La séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C peut être un homopolymère ou un copolymère.

10 Dans le cas où cette séquence est un homopolymère, elle est issue de monomère dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.

15 Dans le cas où la première séquence est un copolymère, elle peut être issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, dont la nature et la concentration sont choisies de façon que la Tg du copolymère résultant soit supérieure ou égale à 40°C. Le copolymère peut par exemple comprendre :

20 - des monomères dont l'homopolymère a une Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple une Tg allant de 40 à 150 °C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50°C à 120°C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C, et

25 - des monomères dont l'homopolymère a une Tg inférieures à 40°C, choisis parmi les monomères dont l'homopolymère a une Tg comprise entre 20 à 40°C et/ou les monomères dont l'homopolymère a une Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple une Tg allant de -100 à 20°C, de préférence inférieure à 15°C, notamment allant de -80°C à 15°C et mieux inférieure à 10°C, par exemple allant de -50°C à 0°C, tels que décrits plus loin, .

30 Les monomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont, de préférence, choisis parmi les monomères suivants, appelés aussi monomères principaux :

- les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$

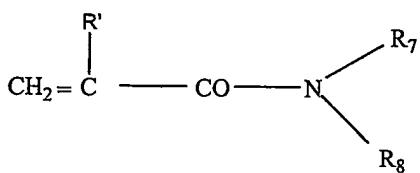
dans laquelle  $R_1$  représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle ou  $R_1$  représente un groupe cycloalkyle  $C_4$  à  $C_{12}$ ,

5 - les acrylates de formule  $CH_2 = CH-COOR_2$

dans laquelle  $R_2$  représente un groupe cycloalkyle en  $C_4$  à  $C_{12}$  tel que un groupe isobornyle ou un groupe tertio butyle,

- les (méth)acrylamides de formule :

10



15 où  $R_7$  et  $R_8$  identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_{12}$  linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isohexyle, isoctyle, ou isononyle ; ou  $R_7$  représente H et  $R_8$  représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl, et  $R'$  désigne H ou méthyle. Comme exemple de monomères, on peut citer le  
 20 N-butylacrylamide, le N-t-butylacrylamide, le N-isopropylacrylamide, le N,N-diméthylacrylamide et le N,N-dibutylacrylamide ,

- et leurs mélanges.

25 Des monomères principaux particulièrement préférés sont le méthacrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle et leurs mélanges.

**b) Séquence ayant une  $T_g$  inférieure ou égale à  $20^\circ C$**

30

La séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C a par exemple une Tg allant de -100 à 20°C, de préférence inférieure ou égale à 15°C, notamment allant de -80°C à 15°C et mieux inférieure ou égale à 10°C, par exemple allant de -50°C à 0°C.

5

La séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C peut être un homopolymère ou un copolymère.

10 Dans le cas où cette séquence est un homopolymère, elle est issue de monomères, qui sont tel(s) que les homopolymères préparés à partir de ces monomères ont des températures de transition vitreuse inférieures ou égales à 20°C. Cette deuxième séquence peut être un homopolymère, constitué par un seul type de monomère (dont la Tg de l'homopolymère correspondant est inférieure ou égale à 20°C).

15

Dans le cas où la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est un copolymère, elle peut être issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères, dont la nature et la concentration sont choisies de façon que la Tg du copolymère résultant soit inférieure ou égale à 20°C.

20 Elle peut par exemple comprendre

- un ou plusieurs monomères dont l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple une Tg allant de -100°C à 20 °C, de préférence inférieure à 15°C, notamment allant de - 80°C à 15°C et mieux inférieur à 10°C, par exemple allant de -50°C à 0°C et
- un ou plusieurs monomères dont l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure à 20°C, tels que les monomères ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple une Tg allant de 40 à 150 °C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50°C à 120°C, et mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C et /ou les monomère ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C, tels que décrits plus haut.

De préférence, la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est un homopolymère.

Les monomères dont l'homopolymère a une Tg inférieure ou égale à 20°C sont, de préférence, choisis parmi les monomères suivants, ou monomère principaux :

- 5 - les acrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$ ,  
 $\text{R}_3$  représentant un groupe alkyle non substitué en C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub>, linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertiobutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S,
- 10 - les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$ ,  
 $\text{R}_4$  représentant un groupe alkyle non substitué en C<sub>6</sub> à C<sub>12</sub> linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S;
- 15 - les esters de vinyle de formule  $\text{R}_5\text{-CO-O-CH} = \text{CH}_2$   
où  $\text{R}_5$  représente un groupe alkyle en C<sub>4</sub> à C<sub>12</sub> linéaire ou ramifié ;
  - les éthers d'alcool vinylique et d'alcool en C<sub>4</sub> à C<sub>12</sub>,
  - les N-alkyl en C<sub>4</sub> à C<sub>12</sub> acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,
- 20 - et leurs mélanges.

Les monomères principaux particulièrement préférés pour la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C sont les acrylates d'alkyles dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 10 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertiobutyle, tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle et leurs mélanges.

c) Séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C

30 La séquence qui a une Tg comprise entre 20 et 40°C peut être un homopolymère ou un copolymère.

WO 2007/020391  
PCT/FR2005/002045

Dans le cas où cette séquence est un homopolymère, elle est issue de monomère (ou monomère principal) dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse comprises entre 20 et 40°C.

- 5 Les monomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse comprise entre 20 et 40°C sont, de préférence, choisis parmi le méthacrylate de n-butyle, l'acrylate de cyclodécyle, l'acrylate de néopentyle, l'isodécylacrylamide et leurs mélanges.
- 10 Dans le cas où la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est un copolymère, elle est issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères (ou monomère principaux), dont la nature et la concentration sont choisis de telle sorte que la Tg du copolymère résultant soit comprise entre 20 et 40°C.
- 15 Avantageusement, la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est un copolymère issue en totalité ou en partie :
  - de monomères principaux dont l'homopolymère correspondant a une Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple une Tg allant de 40°C à 150°C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, allant par exemple de 50 à 120°C, et
- 20 mieux supérieure ou égale à 60°C, allant par exemple de 60°C à 120°C, tels que décrits plus haut, et
- 25
  - de monomères principaux dont l'homopolymère correspondant a une Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple une Tg allant de -100 à 20°C, de préférence inférieure ou égale à 15°C, notamment allant de -80°C à 15°C et mieux inférieure ou égale à 10°C, par exemple allant de -50°C à 0°C, tels que décrits plus haut,
- 30 lesdits monomères étant choisis de telle sorte que la Tg du copolymère formant la première séquence est comprise entre 20 et 40°C.
- 30 De tels monomères principaux sont par exemple choisis parmi le méthacrylate de méthyle, l'acrylate et le méthacrylate d'isobornyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle et leurs mélanges.

De préférence, la proportion de la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C va de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 20 à 70% et encore mieux de 20 à 50%.

- 5 De préférence, le polymère utilisé dans la composition selon l'invention ne comprend pas de monomère styrénique tels que le styrène ou les dérivés du styrène comme par exemple le méthylstyrène, le chlorostyrène ou le chlorométhylstyrène.
- 10 Chacune des séquences peut néanmoins contenir en proportion minoritaire au moins un monomère constitutif de l'autre séquence.

Ainsi la première séquence peut contenir au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence et inversement.

- 15 Chacune des première et/ou deuxième séquence, peu(ven)t comprendre, outre les monomères indiqués ci-dessus, un ou plusieurs autres monomères appelés monomères additionnels, différents des monomères principaux cités précédemment.

- 20 La nature et la quantité de ce ou ces monomères additionnels sont choisies de manière à ce que la séquence dans laquelle ils se trouvent ait la température de transition vitreuse désirée.

Ce monomère additionnel est par exemple choisi parmi :

- a) les monomères hydrophiles tels que :
  - 25 - les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou sulfonique comme par exemple : l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et
  - 30 les sels de ceux-ci,
  - les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire comme la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, le

méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le diméthylaminopropyl méthacrylamide et les sels de ceux-ci,

- les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_6$

5 dans laquelle  $\text{R}_6$  représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle (comme le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F), tel que le méthacrylate de trifluoroéthyle,

10 - les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_9$ ,

$\text{R}_9$  représentant un groupe alkyle en  $\text{C}_6$  à  $\text{C}_{12}$  linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogènes (Cl, Br, I, F) ;

15 - les acrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_{10}$ ,

$\text{R}_{10}$  représentant un groupe alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{12}$  linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle et les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), tel que l'acrylate de 2-hydroxypropyle et l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, ou  $\text{R}_{10}$  représente un alkyle( $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ )-O-POE (polyoxyéthylène) avec 20 répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois, par exemple méthoxy-POE, ou  $\text{R}_{10}$  représente un groupement polyoxyéthyléné comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène

25 b) les monomères à insaturation éthylénique comprenant un ou plusieurs atomes de silicium tels que le méthacryloxypropyl triméthoxy silane, le méthacryloxypropyl tris ( triméthylsiloxy ) silane,  
- et leurs mélanges.

30 Des monomères additionnels particulièrement préférés sont l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le méthacrylate de trifluoroéthyle et leurs mélanges.

Selon un mode préféré de réalisation, le polymère utilisé dans la composition selon l'invention est un polymère non siliconé, c'est à dire un polymère exempt d'atome de silicium.

5 Ce ou ces monomères additionnels représente(nt) généralement une quantité inférieure ou égale à 30% en poids, par exemple de 1 à 30% en poids, de préférence de 5 à 20% en poids et, de préférence encore, de 7 à 15% en poids du poids total des première et/ou deuxième séquences.

10 De préférence, chacune des première et deuxième séquences comprend au moins un monomère choisi parmi les esters d'acide (méth)acrylique tels que définis précédemment, et éventuellement un monomère choisi parmi l'acide (méth)acrylique, et leurs mélanges.

15 Avantageusement, chacune des première et deuxième séquences est issue en totalité d'au moins un monomère choisi parmi les esters d'acide (méth)acrylique tels que définis précédemment, et éventuellement un monomère choisi parmi l'acide (méth)acrylique, et leurs mélanges.

20 Le polymère utilisé dans la composition selon l'invention peut être obtenu par polymérisation radicalaire en solution selon le procédé de préparation suivant :

- une partie du solvant de polymérisation est introduite dans un réacteur adapté et chauffée jusqu'à atteindre la température adéquate pour la polymérisation (typiquement entre 60 et 120°C),
- une fois cette température atteinte, les monomères constitutifs de la première séquence sont introduits en présence d'une partie de l'initiateur de polymérisation,
- au bout d'un temps T correspondant à un taux de conversion maximum de 90%, les monomères constitutifs de la deuxième séquence et l'autre partie de l'initiateur sont introduits,
- 30 - on laisse réagir le mélange pendant un temps T' ( allant de 3 à 6 h) au bout duquel le mélange est ramené à température ambiante,
- on obtient le polymère en solution dans le solvant de polymérisation.

Par solvant de polymérisation, on entend un solvant ou un mélange de solvants. Le solvant de polymérisation peut être choisis notamment parmi l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, les alcools tels que l'isopropanol, l'éthanol, les alcanes aliphatiques tels que l'isododécane et leurs mélanges. De préférence, le solvant de polymérisation est un mélange acétate de butyle et isopropanol ou l'isododécane.

Selon un premier mode de réalisation, le polymère séquencé utilisé dans la composition selon l'invention comprend au moins une (notamment une) première 10 séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C, telle que décrite plus haut au a) et au moins une (notamment une) deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C, telle que décrite plus haut au b).

De préférence, la première séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C 15 est un copolymère issu de monomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C, tels que les monomère décrits précédemment.

Avantageusement, la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C est un homopolymère, notamment issu de monomère tels que décrits 20 précédemment.

De préférence, la proportion de la séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C va de 20 à 90% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

25 De préférence, la proportion de la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C va de 5 à 75% en poids du polymère, de préférence de 15 à 50% et mieux de 25 à 45%.

Ainsi, selon une première variante, le polymère séquencé utilisé dans la 30 composition selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple ayant une Tg allant de 70 à 110°C, qui est un copolymère méthacrylate de méthyle / acide acrylique,

- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de 0 à 20°C, qui est un homopolymère d'acrylate de méthyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère méthacrylate de méthyle/acide acrylique/acrylate de méthyle.

5

Selon une seconde variante, le polymère séquencé utilisé dans la composition selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 70 à 100°C, qui est un copolymère méthacrylate de méthyle/acide acrylique/méthacrylate de trifluoroéthyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de 0 à 20°C, qui est un homopolymère d'acrylate de méthyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique méthacrylate de méthyl/acide acrylique/acrylate de méthyle/méthacrylate de trifluoroéthyle.

10

Selon une troisième variante, le polymère séquencé utilisé dans la composition selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -85 à -55°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'éthyl-2 hexyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

15

Selon une quatrième variante, le polymère séquencé utilisé dans la composition selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -85 à -55°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'éthyl-2 hexyle et

- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

Selon une cinquième variante, le polymère séquencé utilisé dans la composition

5 selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 95 à 125°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle / méthacrylate d'isobornyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de 10 -85 à -55°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'éthyl-2 hexyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/ méthacrylate d'isobornyle/ acrylate d'éthyl-2 hexyle.

Selon une sixième variante, le polymère séquencé utilisé dans la composition

15 selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un copolymère méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de 20 -35 à -5°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobutyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle.

Selon une septième variante, le polymère séquencé utilisé dans la composition

25 selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 95 à 125°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de 30 -35 à -5°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobutyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique méthacrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/acrylate d'isobutyle.

Selon une huitième variante, le polymère séquencé utilisé dans la composition selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 60 à 90°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle,
- 5 - une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -35 à -5°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobutyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle.

10

Selon un second mode de réalisation, le polymère utilisé dans la composition selon l'invention comprend au moins une (notamment une) première séquence ayant une température de transition vitreuse (Tg) comprise entre 20 et 40°C, conformes aux séquences décrites au c) et au moins une (notamment une) 15 deuxième séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C, telle que décrite plus haut au b) ou une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C, telle que décrite au a) ci-dessus.

De préférence, la proportion de la première séquence ayant une Tg comprise 20 entre 20 et 40°C va de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

Lorsque la deuxième séquence est une séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C, elle est de préférence présente en une proportion allant de 10 à 25 85% en poids du polymère, mieux de 20 à 70% et encore mieux de 30 à 70%.

Lorsque la deuxième séquence est une séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C, elle est de préférence présente en une proportion allant de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 20 à 70% et encore mieux de 20 à 50%.

30

De préférence, la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est un copolymère issu de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère

correspondant à une Tg supérieure ou égale à 40°C et de monomères qui sont tel(s) que l'homopolymère correspondant à une Tg inférieure ou égale à 20°C. Avantageusement, la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C ou ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C est un homopolymère.

5

Ainsi, selon première variante de ce second mode de réalisation, le polymère utilisé dans la composition selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg comprise entre 20 et 40°C, par exemple ayant une Tg de 25 à 39°C, qui est un copolymère comprenant au moins un monomère acrylate de méthyle, au moins un monomère méthacrylate de méthyle et au moins un monomère acide acrylique,
- une deuxième séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 125°C, qui est un homopolymère composé de monomères méthacrylate de méthyle et
- une séquence intermédiaire comprenant au moins un monomère acrylate de méthyle, méthacrylate de méthyle et
- une séquence intermédiaire comprenant au méthacrylate de méthyle, au moins un monomère acide acrylique et au moins un monomère acrylate de méthyle.

20 Selon seconde variante de ce second mode de réalisation, le polymère utilisé dans la composition selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg comprise entre 20 et 40°C, par exemple ayant une Tg de 21 à 39°C, qui est un copolymère comprenant acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle,
- une deuxième séquence de Tg inférieure ou égale à 20°C, par exemple allant de -65 à -35°C, qui est un homopolymère de méthacrylate de méthyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle /méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

30 Selon une troisième variante de ce second mode de réalisation, le polymère utilisé dans la composition selon l'invention peut comprendre :

- une première séquence de Tg comprise entre 20 et 40°C, par exemple ayant une Tg de 21 à 39°C, qui est un copolymère acrylate d'isobornyle/acrylate de méthyle/acide acrylique,
- une deuxième séquence de Tg supérieure ou égale à 40°C, par exemple allant de 85 à 115°C, qui est un homopolymère d'acrylate d'isobornyle et
- une séquence intermédiaire qui est un copolymère statistique acrylate d'isobornyle / acrylate de méthyle/acide acrylique.

Le polymère séquencé peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,5 % à 50 % en poids, et de préférence encore allant de 1 % à 40% en poids.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le milieu liquide organique de la composition contient au moins un liquide organique qui est le ou un des solvants organique(s) de polymérisation du polymère séquencé tel que décrit précédemment. Avantageusement, ledit solvant organique de polymérisation est le liquide organique majoritaire en poids présent dans le milieu liquide organique de la composition cosmétique.

La composition cosmétique selon l'invention comprend un milieu cosmétiquement acceptable, c'est-à-dire un milieu compatible avec les matières kératiniques, comme la peau, les lèvres, les cheveux, les cils, les sourcils et les ongles.

La composition selon l'invention peut comprendre au moins une huile volatile.

Par "huile", on entend tout milieu non aqueux liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760mm de Hg), compatible avec une application sur la peau, les muqueuses (lèvres) et/ou les phanères (ongles, cils, sourcils, cheveux).

Par huile volatile, on entend tout milieu non aqueux susceptible de s'évaporer de la peau ou des lèvres, en moins d'une heure, ayant notamment une pression de

vapeur, à température ambiante et pression atmosphérique allant de  $10^{-3}$  à 300 mm de Hg (0,13 Pa à 40 000 Pa).

Selon l'invention, on peut utiliser une ou plusieurs huiles volatiles.

5

Ces huiles peuvent être des huiles hydrocarbonées ou des huiles siliconées comportant éventuellement des groupements alkyle ou alkoxy pendants ou en bout de chaîne siliconée.

10 Par huile hydrocarbonée, on entend une huile formée essentiellement, voire constituée, d'atomes de carbone et d'hydrogène, et éventuellement d'atomes d'oxygène, d'azote, et ne contenant pas d'atome de silicium ou de fluor. Elle peut contenir des groupes alcool, ester, éther, acide carboxylique, amine et/ou amide.

15 Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer les silicones linéaires ou cycliques ayant de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone. Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer notamment l'octaméthylcyclotérasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, 20 le dodécaméthylcyclohexasiloxane, l'heptaméthylhexyltri-siloxane, l'heptaméthyloctyltrisiloxane, l'octaméthyltrisiloxane, le décaméthyltérasiloxane et leurs mélanges.

25 Comme autre huile volatile utilisable dans l'invention, on préfère notamment les isoparaffines en C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> comme l'isododécane, l'isodécane, l'isoctadécane et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'ISOPAR, de PERMETHYL et notamment l'isododécane (PERMETHYL 99 A).

30 L'huile volatile peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 1 % à 70 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 5 % à 50 % en poids, et préférentiellement allant de 10 % à 35 % en poids.

La composition selon l'invention peut comprendre une huile non volatile.

On entend par huile non volatile une huile susceptible de rester sur la peau à température ambiante (25 °C) et pression atmosphérique au moins une heure et 5 ayant notamment une pression de vapeur à température ambiante (25 °C) et pression atmosphérique, non nulle, inférieure à 0,01 mm de Hg (1,33 Pa).

L'huile non volatile peut être choisie parmi les huiles non volatiles siliconées ou hydrocarbonées.

10

L'huile non volatile peut être choisie parmi les huiles non volatiles polaires ou apolaires, les huiles non volatiles polaires, et leurs mélanges.

15

L'huile non volatile peut être présente dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 1 % à 80 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 5 % à 60 % en poids, et préférentiellement allant de 10 % à 50 % en poids, notamment allant de 20 % à 50 % en poids.

Comme huile non volatile utilisable dans l'invention, on peut citer :

20

- les huiles non volatile hydrocarbonées telles que l'huile de paraffine ( ou vaseline), le squalane, le polyisobutylène hydrogéné (huile de Parléam), le perhydrosqualène, l'huile de vison, de tortue, de soja, l'huile d'amande douce, de calophyllum, de palme, de pépins de raisin, de sésame, de maïs, d'arara, de colza, de tournesol, de coton, d'abricot, de ricin, d'avocat, de jojoba, d'olive ou de germes de céréales ; des esters d'acide lanolique, d'acide oléique, d'acide laurique, d'acide stéarique ; les esters gras, notamment en C<sub>12</sub>-C<sub>36</sub>, tels que le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le stéarate de butyle, le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononanoate d'isononylique, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, le laurate de 2-hexyl-décyle, le palmitate de 2-octyl-décyle, le myristate ou le lactate de 2-octyl-dodécyle, le succinate de di(2-éthyl hexyle), le malate de diisostéaryle, le triisostéarate de glycérine ou de diglycérine ; les acides gras supérieurs, notamment en C<sub>14</sub>-C<sub>22</sub>, tels que l'acide myristique, l'acide

palmitique, l'acide stéarique, l'acide bêhénique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique ou l'acide isostéarique ; les alcools gras supérieurs, notamment en C<sub>16</sub>- C<sub>22</sub>, tels que le cétonol, l'alcool oléique, l'alcool linoléique ou linolénique, l'alcool isostéarique ou l'octyl dodécanol ; et leurs mélanges.

5

- les huiles siliconées non volatiles telles que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatils ; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone ; les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxy diphenylsiloxanes, les diphenyl diméthicones, les diphenyl méthylidiphenyl trisiloxanes ; les polysiloxanes modifiés par des acides gras (notamment en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>), des alcools gras (notamment en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>) ou des polyoxyalkylènes (notamment polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène) ; les silicones aminées ; les silicones à groupement hydroxyles ; les silicones fluorés comportant un groupement fluoré pendant ou en bout de chaîne siliconée ayant de 1 à 12 atomes de carbone dont tout ou partie des hydrogène sont substitués par des atomes de fluor ; et leurs mélanges
- 10 La composition selon l'invention peut également comprendre au moins corps gras solides à température ambiante notamment choisi parmi les cires, les corps gras pâteux, les gommes et leurs mélanges. Ces corps gras peuvent être d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique.
- 15
- 20 Par cire au sens de la présente invention, on entend un composé lipophile, solide à température ambiante (25 °C), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant un point de fusion supérieur ou égal à 30 °C pouvant aller jusqu'à 120 °C. Le point de fusion de la cire peut être mesuré à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel (D.S.C.), par exemple le calorimètre vendu sous la dénomination DSC 30 par la société METLER.
- 25 Les cires peuvent être hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées et être d'origine végétale, minérale, animale et/ou synthétique. En particulier, les cires présentent une température de fusion supérieure à 25 °C et mieux supérieure à 45 °C.
- 30

Comme cire utilisable dans la composition de l'invention, on peut citer la cire d'abeilles, la cire de Carnauba ou de Candellila, la paraffine, les cires microcristallines, la cérésine ou l'ozokérite ; les cires synthétiques comme les cires de polyéthylène ou de Fischer Tropsch, les cires de silicones comme les alkyl ou alkoxy-diméticone ayant de 16 à 45 atomes de carbone.

5 Les gommes sont généralement des polydiméthylsiloxanes (PDMS) à haut poids moléculaire ou des gommes de cellulose ou des polysaccharides et les corps pâteux sont généralement des composés hydrocarbonés comme les lanolines et leurs dérivés ou encore des PDMS.

10 La nature et la quantité des corps solides sont fonction des propriétés mécaniques et des textures recherchées. A titre indicatif, la composition peut contenir de 0,1 à 50 % en poids de cires, par rapport au poids total de la composition et mieux de 1 à 30 % en poids.

15 La composition peut ainsi comprendre de l'eau ou un mélange d'eau et de solvant(s) organique(s) hydrophile(s) comme les alcools et notamment les monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone comme l'éthanol, l'isopropanol ou le n-propanol, et les polyols comme la glycérine, la diglycérine, le propylène glycol, le sorbitol, le pentylène glycol, et les 20 polyéthylène glycols, ou bien encore des éthers en C<sub>2</sub> et des aldéhydes en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> hydrophiles.

25 L'eau ou le mélange d'eau et de solvants organiques hydrophiles peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 99 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 10 % à 80 % en poids.

La composition peut comprendre, outre le polymère séquencé décrit précédemment selon l'invention, un polymère additionnel tel qu'un polymère filmogène. Selon la présente invention, on entend par "polymère filmogène", un 30 polymère apte à former à lui seul ou en présence d'un agent auxiliaire de filmification, un film continu et adhèrent sur un support, notamment sur les matières kératiniques.

Parmi les polymères filmogènes utilisables dans la composition de la présente invention, on peut citer les polymères synthétiques, de type radicalaire ou de type polycondensat, les polymères d'origine naturelle et leurs mélanges. Comme polymère filmogène, on peut citer en particulier les polymères acryliques, les 5 polyuréthanes, les polyesters, les polyamides, les polyurées, les polymères cellulosiques comme la nitrocellulose.

La composition selon l'invention peut en outre comprendre une ou des matières colorantes choisies parmi les colorants hydrosolubles, et les matières colorantes 10 pulvérulentes comme les pigments, les nacres, et les paillettes bien connues de l'homme du métier. Les matières colorantes peuvent être présentes, dans la composition, en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids de la composition, de préférence de 0,01 % à 30 % en poids.

15 Par pigments, il faut comprendre des particules de toute forme, blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans le milieu physiologique, destinées à colorer la composition.

Par nacres, il faut comprendre des particules de toute forme irisées, notamment produites par certains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées.

20 Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer (noir, jaune ou rouge) ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, 25 l'hydrate de chrome et le bleu ferrique, les poudres métalliques comme la poudre d'aluminium, la poudre de cuivre.

Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium.

30 On peut également citer les pigments à effet tels les particules comportant un substrat organique ou minéral, naturel ou synthétique, par exemple le verre, les résines acrylique, le polyester, le polyuréthane, le polyéthylène téréphthalate, les

céramiques ou les alumines, ledit substrat étant recouvert ou non de substances métalliques comme l'aluminium, l'or, l'argent, le platine, le cuivre, le bronze, ou d'oxydes métalliques comme le dioxyde de titane, l'oxyde de fer, l'oxyde de chrome et leurs mélanges.

5

Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane recouvert avec des oxydes de fer, le mica titane recouvert avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane recouvert avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. . On peut également utiliser les pigments interférentiels, notamment à cristaux liquides ou multicouches.

15 Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène.

La composition selon l'invention peut comprendre au moins une charge, notamment en une teneur allant de 0,01 % à 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,01 % à 30 % en poids. Par 20 charges, il faut comprendre des particules de toute forme, incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, insolubles dans le milieu de la composition quelle que soit la température à laquelle la composition est fabriquée. Ces charges servent notamment à modifier la rhéologie ou la texture de la composition.

Les charges peuvent être minérales ou organiques de toute forme, plaquettaires, sphériques ou oblongues, quelle que soit la forme cristallographique ( par exemple feuillet, cubique, hexagonale, orthorombique, etc). On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de polyamide (Nylon®) (Orgasol® de chez Atochem), de poly-β-alanine et de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène (Téflon®), la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitre de bore, les 30 microsphères creuses polymériques telles que celles de chlorure de polyvinylidène/acrylonitrile comme l'Expancel® (Nobel Industrie), de copolymères d'acide acrylique (Polytrap® de la société Dow Corning) et les microbilles de résine de silicone (Tospearls® de Toshiba, par exemple), les particules de

polyorganosiloxanes élastomères, le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydro-carbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (Silica Beads® de Maprecos), les microcapsules de verre ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques 5 ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium.

La composition selon l'invention peut également contenir des ingrédients 10 couramment utilisés en cosmétique, tels que les vitamines, les épaississants, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants, les conservateurs, les filtres solaires, les tensioactifs, les anti-oxydants, les agents anti-chutes des cheveux, les agents anti-pelliculaires, les agents propulseurs, ou leurs mélanges.

15 Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses de la composition correspondante selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

20 La composition selon l'invention peut se présenter notamment sous forme de suspension, de dispersion, de solution, de gel, d'émulsion, notamment émulsion huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H), ou multiple (E/H/E ou polyol/H/E ou H/E/H), sous forme de crème, de pâte, de mousse, de dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non, de lotion biphasé ou multiphasé, de spray, 25 de poudre, de pâte, notamment de pâte souple (notamment de pâte ayant de viscosité dynamique à 25°C de l'ordre de 0,1 à 40 Pa.s sous une vitesse de cisaillement de 200 s<sup>-1</sup>, après 10 minutes de mesure en géométrie cône/plan). La composition peut être anhydre, par exemple il peut s'agir d'une pâte ou d'une stick anhydre. La composition peut être une composition non rinçée.

30 L'homme du métier pourra choisir la forme galénique appropriée, ainsi que sa méthode de préparation, sur la base de ses connaissances générales, en tenant compte d'une part de la nature des constituants utilisés, notamment de leur

solubilité dans le support, et d'autre part de l'application envisagée pour la composition.

Selon un autre aspect, l'invention concerne également un ensemble cosmétique 5 comprenant :

- i) un récipient délimitant au moins un compartiment, ledit récipient étant fermé par un élément de fermeture ; et
- ii) une composition disposée à l'intérieur dudit compartiment, la composition étant conforme à l'une quelconque des revendications 10 qui précèdent.

Le récipient peut être sous toute forme adéquate. Il peut être notamment sous forme d'un flacon, d'un tube, d'un pot, d'un étui, d'une boîte, d'un sachet ou d'un boîtier.

15 L'élément de fermeture peut être sous forme d'un bouchon amovible, d'un couvercle, d'un opercule, d'une bande déchirable, ou d'une capsule, notamment du type comportant un corps fixé au récipient et une casquette articulée sur le corps. Il peut également sous forme d'un élément assurant la fermeture 20 sélective du récipient, notamment une pompe, une valve, ou un clapet.

Le récipient peut être associé à un applicateur, notamment sous forme d'une brosse comportant un arrangement de poils maintenus par un fil torsadé. Une telle brosse torsadée est décrite notamment dans le brevet US 4 887 622. Il peut 25 être également sous forme d'un peigne comportant une pluralité d'éléments d'application, obtenus notamment de moulage. De tels peignes sont décrits par exemple dans le brevet FR 2 796 529. L'applicateur peut être sous forme d'un pinceau, tel que décrit par exemple dans le brevet FR 2 722 380. L'applicateur peut être sous forme d'un bloc de mousse ou d'élastomère, d'un feutre, ou d'une 30 spatule. L'applicateur peut être libre (houppette ou éponge) ou solidaire d'une tige portée par l'élément de fermeture, tel que décrit par exemple dans le brevet US 5 492 426. L'applicateur peut être solidaire du récipient, tel que décrit par exemple le brevet FR 2 761 959.

Le produit peut être contenu directement dans le récipient, ou indirectement. A titre d'exemple, le produit peut être disposé sur un support imprégné, notamment sous forme d'une lingette ou d'un tampon, et disposé (à l'unité ou plusieurs) dans 5 une boîte ou dans un sachet. Un tel support incorporant le produit est décrit par exemple dans la demande WO 01/03538.

L'élément de fermeture peut être couplé au récipient par vissage. Alternativement, 10 le couplage entre l'élément de fermeture et le récipient se fait autrement que par vissage, notamment via un mécanisme à baïonnette, par encliquetage, serrage, soudage, collage, ou par attraction magnétique. Par "encliquetage" on entend en particulier tout système impliquant le franchissement d'un bourrelet ou d'un cordon de matière par déformation élastique d'une portion, notamment de l'élément de fermeture, puis par retour en position non contrainte élastiquement de ladite 15 portion après le franchissement du bourrelet ou du cordon.

Le récipient peut être au moins pour partie réalisé en matériau thermoplastique. A titre d'exemples de matériaux thermoplastiques, on peut citer le polypropylène ou 20 le polyéthylène.

Alternativement, le récipient est réalisé en matériau non thermoplastique, notamment en verre ou en métal (ou alliage).

Le récipient peut être à parois rigides ou à parois déformables, notamment sous forme d'un tube ou d'un flacon tube.

25

Le récipient peut comprendre des moyens destinés à provoquer ou faciliter la distribution de la composition. A titre d'exemple, le récipient peut être à parois déformables de manière à provoquer la sortie de la composition en réponse à une surpression à l'intérieur du récipient, laquelle surpression est provoquée par 30 écrasement élastique (ou non élastique) des parois du récipient. Alternativement, notamment lorsque le produit est sous forme d'un stick, ce dernier peut être entraîné par un mécanisme à piston. Toujours dans le cas d'un stick, notamment de produit de maquillage (rouge à lèvres, fond de teint, etc.), le récipient peut

comporter un mécanisme, notamment à crémaillère, ou avec une tige filetée, ou avec une rampe hélicoïdale, et apte à déplacer un stick en direction de ladite ouverture. Un tel mécanisme est décrit par exemple dans le brevet FR 2 806 273 ou dans le brevet FR 2 775 566. Un tel mécanisme pour un produit liquide est 5 décrit dans le brevet FR 2 727 609.

Le récipient peut être constitué d'un boîtier avec un fond délimitant au moins un logement contenant la composition, et un couvercle, notamment articulé sur le fond, et apte à recouvrir au moins en partie ledit fond. Un tel boîtier est décrit par 10 exemple dans la demande WO 03/018423 ou dans le brevet FR 2 791 042.

Le récipient peut être équipé d'un essoreur disposé au voisinage de l'ouverture du récipient. Un tel essoreur permet d'essuyer l'applicateur et éventuellement, la tige dont il peut être solidaire. Un tel essoreur est décrit par exemple dans le brevet 15 FR 2 792 618.

La composition peut être à la pression atmosphérique à l'intérieur du récipient (à température ambiante) ou pressurisée, notamment au moyen d'un gaz propulseur (aérosol). Dans ce dernier cas, le récipient est équipé d'une valve (du type de 20 celles utilisées pour les aérosols).

Le contenu des brevets ou demandes de brevets cités précédemment sont incorporés par référence dans la présente demande.

25 L'invention est illustrée plus en détails par les exemples décrits ci-après.

### Exemple 1 :

30 Préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle)

100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 120 g d'acrylate d'isobornyle, 90 g de 5 méthacrylate d'isobutyle, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.

On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 30 minutes, 90 g d'acrylate d'éthyle-2 hexyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5- Bis(2-10 éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate 15 d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle) ayant une Tg de 80°C, une deuxième séquence polyacrylate d'éthyl-2 hexyle ayant une Tg de – 70°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

20 Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 77 000 et une masse moyenne en nombre de 19 000, soit un indice de polydispersité I de 4,05.

### Exemple 2 :

25

#### Préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle /acrylate d'éthyl-2 hexyle)

30 100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 105 g d'acrylate d'isobornyle, 105 g de méthacrylate d'isobornyl, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.

5 On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 30 minutes, 90 g d'acrylate d'éthyle-2 hexyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis l'ensemble est refroidi.

On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

10

On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle) ayant une Tg de 110°C, une deuxième séquence polyacrylate d'éthyl-2 hexyle ayant une Tg de – 70°C et une séquence intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobornyle/acrylate d'éthyl-2 hexyle.

15

Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 103 900 et une masse moyenne en nombre de 21 300, soit un indice de polydispersité I de 4.89.

20

### Exemple 3 :

#### Préparation d'un polymère de poly(acrylate d'isobornyle/methacrylate d'isobutyle /acrylate d'isobutyle)

25

100 g d'isododécane sont introduits dans un réacteur de 1 litre, puis on augmente la température de façon à passer de la température ambiante (25°C) à 90°C en 1 heure.

30

On ajoute ensuite, à 90°C et en 1 heure, 120 g de acrylate d'isobornyle, 90 g de méthacrylate d'isobutyle, 110 g d'isododécane et 1,8 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane (Trigonox® 141 d'Akzo Nobel).

Le mélange est maintenu 1 h 30 à 90°C.

On introduit ensuite au mélange précédent, toujours à 90°C et en 30 minutes, 90 g d'acrylate d'isobutyle, 90 g d'isododécane et 1,2 g de 2.5- Bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2.5-diméthylhexane.

Le mélange est maintenu 3 heures à 90°C, puis l'ensemble est refroidi.

5 On obtient une solution à 50% de matière active en polymère dans l'isododécane.

On obtient un polymère comprenant une première séquence ou bloc poly(acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle) ayant une Tg de 75°C, une deuxième séquence polyacrylate d'isobutyle ayant une Tg de – 20°C et une séquence 10 intermédiaire qui est un polymère statistique acrylate d'isobornyle/méthacrylate d'isobutyle/acrylate d'isobutyle.

Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 144 200 et une masse moyenne en nombre de 49 300, soit un indice de polydispersité I de 2,93.

15

#### Exemple 4

On a préparé un rouge à lèvres liquide ayant la composition suivante :

20

Polymère séquencé de l'exemple 2 à 50 %	
en poids dans l'isododécane	50 g
Silice pyrogénée traitée hydrophobe	
(Aérosil R 972 de Degussa)	5 g
25 Polyisobutylène hydrogéné (huile de Parleam)	2,1 g
Octyldodécanol	0,9 g
Huile de silicone phénylée (Dow Corning 556 C)	2,1 g
Copolymère de polyvinyl pyrrolidone/Eicosène	
(Antaron V220 d'ISP)	1,2 g
30 Pigments	3 g
Isododécane	100 g
	qsp

On mélange l'octydodécanol, l'huile siliconée, l'huile de Parléam, et le copolymère de polyvinyl pyrrolidone/Eicosène en chauffant à environ 60 °C. On réalise avec ce mélange un broyat pigmentaire des pigments en effectuant 3 passages du mélange à la broyeuse tri cylindres.

5

On mélange ensuite à température ambiante le broyat pigmentaire, l'isododécane, le polymère séquencé, puis on introduit au final la silice. La formule est ensuite introduite dans une bouillote étanche.

10 On mesure ensuite le non transfert du rouge à lèvres obtenu selon le protocole de mesure décrit précédemment.

Le rouge à lèvres forme un film ayant un transfert de 0 %.

15

### Exemple 5

On a préparé un rouge à lèvres liquide ayant une composition similaire à celle de l'exemple 4 dans laquelle le polymère de l'exemple 2 a été remplacé par le polymère de l'exemple 1 dans la même quantité.

20

Le rouge à lèvres obtenu forme un film ayant un transfert de 0 %, mesuré selon le protocole décrit précédemment.

25

### Exemple 6

On a préparé un rouge à lèvres liquide ayant la composition suivante :

	Polymère séquencé de l'exemple 3 à 50 %	
30	en poids dans l'isododécane	90,7 g
	Silice pyrogénée traitée hydrophobe	
	(Aérosil R 972 de Degussa)	5 g
	Polyisobutylène hydrogéné (huile de Parleam)	2,1 g

Octyldodécanol	0,9 g
Huile de silicone phénylée (Dow Corning 556 C)	2,1 g
Copolymère de polyvinyl pyrrolidone/Eicosène (Antaron V220 d'ISP)	1,2 g
5 Pigments	3 g

Le rouge à lèvres obtenu forme un film ayant un transfert de 4 %, mesuré selon le protocole décrit précédemment.

## REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique comprenant au moins un milieu liquide organique cosmétiquement acceptable et au moins un polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène exempt de styrène, ledit polymère étant tel, que lorsqu'il est présent en quantité suffisante dans la composition, cette dernière est apte à former un dépôt ayant un transfert inférieur ou égal à 35 %.
2. Composition de maquillage des lèvres comprenant au moins un milieu liquide organique cosmétiquement acceptable et au moins un polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène non élastomère, ledit polymère étant tel, que lorsqu'il est présent en quantité suffisante dans la composition, cette dernière est apte à former un dépôt ayant un transfert inférieur ou égal à 35 %.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait qu'elle est apte à former un dépôt ayant un transfert inférieur ou égal à 30 %, de préférence inférieur ou égal à 25 %, de préférence inférieur ou égal à 20 %, de préférence inférieur ou égal à 15 %, de préférence inférieur ou égal à 10 %, de préférence inférieur ou égal à 5 %.
4. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère séquencé n'est pas soluble à une teneur en matière active d'au moins 1% en poids dans l'eau ou dans un mélange d'eau et de monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone, sans modification de pH, à température ambiante (25°C).
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère séquencé comprend au moins une première séquence et au moins une deuxième séquence ayant des températures de transition vitreuse (Tg) différentes, lesdites première et deuxième séquences étant reliées entre elles par une séquence intermédiaire comprenant au moins un monomère constitutif de la première séquence et au moins un monomère constitutif de la deuxième séquence.

6. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que les première et deuxième séquences sont telles que l'écart entre les températures de transition vitreuse (Tg) des première et deuxième séquences est supérieur à 5 10°C, de préférence supérieur à 20°C, préférentiellement supérieur à 30°C, et plus préférentiellement supérieur à 40°C.

7. Composition selon la revendication 5 ou 6, caractérisée par le fait que la séquence intermédiaire a une température de transition vitreuse comprise entre 10 les températures de transition vitreuse des première et deuxième séquences.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisée par le fait que les première et deuxième séquences dudit polymère séquencé sont incompatibles l'une avec l'autre.

15 9. Composition selon l'une des revendications 5 à 8, caractérisée par le fait que le polymère séquencé a un indice de polydispersité supérieur à 2, de préférence supérieur ou égal à 2,5, de préférence supérieure ou égal à 2,8, de préférence compris entre 2,8 et 6.

20 10. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 9, caractérisée par le fait que la première séquence du polymère séquencé est choisie parmi :  
a) une séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C,  
b) une séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C,  
25 c) une séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C, et la deuxième séquence est choisie dans une catégorie a), b) ou c) différente de la première séquence.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 10, caractérisée par le fait que le polymère séquencé comprend au moins une première séquence 30 ayant une température de transition vitreuse (Tg) supérieure ou égale à 40°C et au moins une deuxième séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C.

12. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que la proportion de la première séquence va de 20 à 90% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

5

13. Composition selon la revendication 11 ou 12, caractérisée par le fait que la proportion de la deuxième séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C va de 5 à 75% en poids du polymère, mieux de 15 à 50% et encore mieux de 25 à 45%.

10

14. Composition selon la revendication 5 à 10, caractérisée par le fait que le polymère séquencé comprend au moins une première séquence ayant une température de transition vitreuse (Tg) comprise entre 20 et 40°C et au moins une deuxième séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C ou une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.

15. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que la proportion de la première séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C va de 10 à 85% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

20

16. Composition selon la revendication 14 ou 15, caractérisée par le fait que la deuxième séquence a une Tg supérieure ou égale à 40 °C.

25

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, caractérisée par le fait que la proportion de la deuxième séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C va de 10 à 85%, de préférence de 20 à 70% et mieux de 30 à 70% en poids du polymère.

30

18. Composition selon la revendication 14 ou 15, caractérisée par le fait que la deuxième séquence a une Tg inférieure ou égale à 20 °C.

19. Composition selon l'une des revendications 10 à 12 et 18, caractérisé par le fait que la proportion de la séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C va de 20 à 90% en poids du polymère, mieux de 30 à 80% et encore mieux de 50 à 70%.

5

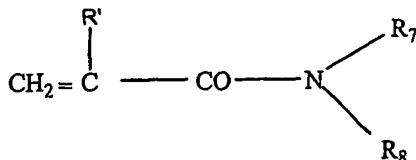
20. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 19, caractérisée par le fait que la séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C, notamment une Tg 10 allant de 40 à 150 °C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, notamment allant de 50°C à 120°C, et préférentiellement supérieure ou égale à 60°C, notamment allant de 60°C à 120°C.

21. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que la 15 séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40 °C est un copolymère issu de monomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C.

22. Composition selon l'une des revendications 20 ou 21, caractérisé par le fait 20 que les monomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi les monomères suivants :

- les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_1$   
dans laquelle  $\text{R}_1$  représente un groupe alkyle non substitué, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, tel qu'un groupe méthyle, éthyle, propyle ou isobutyle ou  $\text{R}_1$  représente un groupe cycloalkyle  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$ ,
- les acrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{CH-COOR}_2$   
dans laquelle  $\text{R}_2$  représente un groupe cycloalkyle en  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$  tel que l'acrylate d'isobornyle ou un groupe tertio butyle,
- les (méth)acrylamides de formule :

30



où R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 12 atomes de carbone linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe n-butyle, t-butyle, isopropyle, isohexyle, isoocyle, ou isononyle ; ou R<sub>7</sub> 5 représente H et R<sub>8</sub> représente un groupement 1,1-diméthyl-3-oxobutyl, et R' désigne H ou méthyle.  
- et leurs mélanges.

23. Composition selon l'une quelconque des revendications 20 à 22, caractérisée 10 par le fait que les monomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 40°C sont choisis parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isobutyle, le (méth)acrylate d'isobornyle et leurs mélanges.

15 24. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 20 et 22, 23, caractérisée par le fait que la séquence ayant une Tg supérieure ou égale à 40°C est un homopolymère.

25 25. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 14 et 18, 19, caractérisée par le fait que la séquence ayant une Tg inférieure ou égale à 20°C 20 est issue en totalité ou en partie de un ou plusieurs monomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C, notamment allant de -100 à 20°C, de préférence inférieure ou égale à 15°C, notamment allant de -80°C à 15°C et préférentiellement inférieure ou égale à 10°C, notamment allant de -50°C à 0°C.

26. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que les monomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 20°C sont choisis parmi les monomères suivants :

30 - les acrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_3$ , R<sub>3</sub> représentant un groupe alkyle non substitué en C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub>, linéaire ou ramifié, à l'exception du groupe tertiobutyle, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S ;

- les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_4$ ,  
 $\text{R}_4$  représentant un groupe alkyle non substitué en  $\text{C}_6$  à  $\text{C}_{12}$  linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S;
- 5 - les esters de vinyle de formule  $\text{R}_5\text{-CO-O-CH} = \text{CH}_2$  où  $\text{R}_5$  représente un groupe alkyle en  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$  linéaire ou ramifié ;
- les éthers de vinyle et d'alkyle en  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$ , tels que l'éther de vinyle et de méthyle et l'éther de vinyle et d'éthyl ;
- les N-alkyl en  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_{12}$  acrylamides, tels que le N-octylacrylamide,
- 10 et leurs mélanges.

27. Composition selon la revendication 25 ou 26, caractérisée par le fait que les monomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à  $20^\circ\text{C}$  sont choisis parmi les acrylates d'alkyle dont la chaîne alkyle comprend de 1 à 10 atomes de carbone, à l'exception du groupe tertiobutyle

28. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 15 et 19 à 27, caractérisée par le fait que la séquence ayant une température de transition vitreuse inférieure ou égale à  $20^\circ\text{C}$  est un homopolymère.

29. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 et 14 à 28, caractérisée par le fait que la séquence ayant une  $T_g$  comprise entre 20 et  $40^\circ\text{C}$  est issue en totalité ou en partie de un ou de plusieurs monomères dont l'homopolymère a une température de transition vitreuse comprise entre 20 et  $40^\circ\text{C}$ .

30. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 et 14 à 29, caractérisée par le fait que la séquence ayant une  $T_g$  comprise entre 20 et  $40^\circ\text{C}$  est un homopolymère d'un monomère choisi parmi le méthacrylate de n-butyle, l'acrylate de cyclodécyle, l'acrylate de néopentyle, l'isodécylacrylamide.

31. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 et 14 à 29, caractérisée par le fait que la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est un copolymère issu en totalité ou en partie de :

5    - monomères dont l'homopolymère a une Tg supérieure ou égale à 40°C, notamment une Tg allant de 40°C à 150°C, de préférence supérieure ou égale à 50°C, notamment allant de 50 à 120°C, et préférentiellement supérieure ou égale à 60°C, notamment allant de 60°C à 120°C,

10   - et de monomères dont l'homopolymère a une Tg inférieure ou égale à 20°C, notamment allant de -100 à 20°C, de préférence inférieure ou égale à 15°C, notamment allant de -80°C à 15°C, et préférentiellement inférieure ou égale à 10°C, par exemple allant de -50°C à 0°C.

15   32. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 et 14 à 29 et 31, caractérisée par le fait que la séquence ayant une Tg comprise entre 20 et 40°C est issue en totalité ou en partie de monomères choisis parmi le méthacrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'isobornyle, le méthacrylate de trifluoroéthyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle et leurs mélanges.

20   33. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 23 et 25 à 27, et 29, 31, 32, caractérisée par le fait que la première séquence et/ou la deuxième séquence comprend au moins un monomère additionnel.

25   34. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que le monomère additionnel est choisi parmi les monomères hydrophiles, les monomères à insaturation éthylénique comprenant un ou plusieurs atomes de silicium et leurs mélanges.

30   35. Composition selon la revendication 33 ou 34, caractérisée par le fait que le monomère additionnel est choisi parmi :  
- les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique ou sulfonique

- les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_6$   
dans laquelle  $\text{R}_6$  représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 4 atomes de carbone, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi le groupe hydroxyle et les atomes d'halogènes,
- 5 - les méthacrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOR}_9$ ,  
 $\text{R}_9$  représentant un groupe alkyle en  $\text{C}_6$  à  $\text{C}_{12}$  linéaire ou ramifié, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, ledit groupe alkyle étant substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi le groupe hydroxyle et les atomes d'halogènes ;
- 10 - les acrylates de formule  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}_{10}$ ,  
 $\text{R}_{10}$  représentant un groupe alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{12}$  linéaire ou ramifié substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi le groupe hydroxyle et les atomes d'halogène, ou  $\text{R}_{10}$  représente un alkyle( $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ )-O-POE (polyoxyéthylène) avec répétition du motif oxyéthylène de 5 à 30 fois, ou  $\text{R}_{10}$  représente un groupement polyoxyéthylène comprenant de 5 à 30 motifs d'oxyde d'éthylène
  - les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire,  
et leurs mélanges.
- 15
- 20 36. Composition selon l'une quelconque des revendications 33 à 35, caractérisée par le fait que le ou les monomères additionnels sont choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le méthacrylate de trifluoroéthyle et leurs mélanges.
- 25 37. Composition selon l'une des revendications 33 à 36, caractérisée par le fait que le ou les monomères additionnel(s) représente(nt) de 1 à 30% en poids du poids total des première et/ou deuxième séquences.
- 30 38. Composition selon l'une des revendications 10 à 37, caractérisée par le fait que chacune des première et deuxième séquence comprend au moins un monomère choisi parmi les esters d'acide (méth)acrylique, et éventuellement au moins un monomère choisi parmi l'acide (méth)acrylique, et leurs mélanges.

39. Composition selon l'une des revendications 10 à 38, caractérisée par le fait que chacune des première et deuxième séquence est issue en totalité d'au moins un monomère choisi parmi les esters d'acide (méth)acrylique, et éventuellement d'au moins un monomère choisi parmi l'acide (méth)acrylique, et leurs mélanges

5

40. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 39, caractérisée par le fait que le polymère séquencé est exempt de styrène.

41. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le  
10 fait que le polymère séquencé a une masse moyenne en poids (Mw) inférieure ou égale à 300 000, de préférence allant de 35 000 à 200 000, et mieux allant de 45 000 à 150 000.

42. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée par le  
15 fait que le polymère séquencé a masse moyenne en nombre (Mn) est inférieure ou égale à 70 000, de préférence allant de 10 000 à 60 000, et mieux allant de 12 000 à 50 000.

43. Composition selon l'une des revendications 1 et 3 à 42, caractérisée par le fait  
20 que le polymère séquencé n'est pas un élastomère.

44. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le polymère séquence est présent en une teneur allant de 0,1 % à 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,5 % à 50 % en poids, et de préférence encore allant de 1 % à 40 % en poids.

45. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que qu'elle comprend un huile volatile.

30

46. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend un huile volatile choisie parmi l'octaméthylcyclotérasiloxane, le décaméthylcyclopentasiloxane, le

dodécaméthylcyclohexasiloxane, l'heptaméthyl-hexyltrisiloxane, l'heptaméthyloctyltrisiloxane, l'octaméthyltrisiloxane, le décaméthyltétrasiloxane, l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane.

5 47. Composition selon la revendication 45 ou 46, caractérisée par le fait que l'huile volatile est présente en une teneur allant de 1 % à 70 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 5 % à 50 % en poids, et préférentiellement allant de 10 % à 35 % en poids.

10 48. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend une huile non volatile.

15 49. Composition selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que l'huile non volatile est choisie parmi les huiles non volatiles hydrocarbonées, les huiles non volatiles siliconées.

20 50. Composition selon la revendication 48 ou 49, caractérisée par le fait que l'huile non volatile est présente en une teneur allant de 1 % à 80 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 5 % à 60 % en poids, et préférentiellement allant de 10 % à 50 % en poids, notamment allant de 20 % à 50 % en poids.

25 51. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend au moins un corps gras solides à température ambiante choisi parmi les cires, les corps gras pâteux, les gommes et leurs mélanges.

30 52. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient de 0,1 à 50 % en poids de cires, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 1 à 30 % en poids.

53. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend une matière colorante.

54. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comprend un ingrédient cosmétique choisi parmi les polymères filmogènes additionnels, les vitamines, les épaississants, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants, les conservateurs, les filtres solaires, les tensioactifs, les antioxydants, ou leurs mélanges.

55. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de pâte ou de stick.

56. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme anhydre.

15

57. Ensemble cosmétique comprenant :  
a) un récipient délimitant au moins un compartiment, ledit récipient étant fermé par un élément de fermeture ; et  
b) une composition disposée à l'intérieur dudit compartiment, la composition étant conforme à l'une quelconque des revendications qui précèdent.

58. Ensemble cosmétique selon la revendication 57, caractérisé par le fait que le récipient est formé, au moins pour partie, en au moins un matériau thermoplastique.

25

59. Ensemble cosmétique selon la revendication 57, caractérisé par le fait que le récipient est formé, au moins pour partie, en au moins un matériau non thermoplastique, notamment en verre ou en métal.

30 60. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 57 à 59, caractérisé par le fait que, en position fermée du récipient, l'élément de fermeture est vissé sur le récipient.

61. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 57 à 60, caractérisé par le fait que, en position fermée du récipient, l'élément de fermeture est couplé au récipient autrement que par vissage, notamment par encliquetage, collage, ou soudage.

5

62. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 57 à 61, caractérisé par le fait que la composition est pressurisée à l'intérieur du récipient.

10 63. Ensemble selon l'une quelconque des revendications 57 à 61 caractérisé en ce que la composition est sensiblement à la pression atmosphérique à l'intérieur du récipient.

15 64. Procédé cosmétique de maquillage ou de soin non thérapeutique des matières kératiniques, en particulier de la peau ou des lèvres, comprenant l'application sur les matières kératiniques, en particulier de la peau ou des lèvres, d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 56.

20 65. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 56, pour obtenir un dépôt, notamment un maquillage, non transfert sur les matières kératiniques, en particulier sur la peau ou les lèvres.

25 66. Utilisation d'un polymère éthylénique séquencé linéaire filmogène exempt de styrène et/ou non élastomère, dans une composition cosmétique comprenant un milieu liquide organique cosmétiquement acceptable, ledit polymère étant tel, que lorsqu'il est présent en quantité suffisante dans la composition, cette dernière est apte à former un dépôt ayant un transfert inférieur ou égal à 35 %, pour obtenir un dépôt, notamment un maquillage, non transfert sur les matières kératiniques, en particulier sur la peau ou les lèvres.

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
8 avril 2004 (08.04.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/028491 A3

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
A61K 7/025, 7/02, C08F 265/06, A61K 7/48

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2003/002845

(22) Date de dépôt international :  
26 septembre 2003 (26.09.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/11949 26 septembre 2002 (26.09.2002) FR  
02/16437 20 décembre 2002 (20.12.2002) FR  
03/06121 21 mai 2003 (21.05.2003) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :  
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : FERRARI, Véronique [FR/FR]; 12, rue Saint Georges, F-94700 Maisons-Alfort (FR). BLIN, Xavier [FR/FR]; 24, rue de Staël, F-75015 Paris (FR). LION, Bertrand [FR/FR]; 3, rue Monsieur Le Prince, F-95270 Luzarches (FR).

(74) Mandataire : L'OREAL; Kromer, Christophe-D.I.P.I, 25-29, quai Aulagnier, F-92600 Asnieres (FR).

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(88) Date de publication du rapport de recherche internationale: 8 juillet 2004

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

A3

(54) Title: NON-TRANSFER COSMETIC COMPOSITION COMPRISING A SEQUENCED POLYMER

(54) Titre : COMPOSITION COSMETIQUE NON TRANSFERT COMPRENANT UN POLYMERÉ SEQUENCE

(57) Abstract: The invention relates to a cosmetic composition comprising at least one cosmetically acceptable organic liquid medium and at least one filmogenic, linear, sequenced, ethylenic polymer, said polymer being such that when a sufficient amount thereof is present in the composition, said composition can form a deposit whose transfer is 35 % or less. The invention can be used in makeup and in the care of keratin materials, i.e. skin and lips.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet une composition cosmétique comprenant au moins un milieu liquide organique cosmétiquement acceptable et au moins un polymère éthylénique séquéncé linéaire filmogène, ledit polymère étant tel, que lorsqu'il est présent en quantité suffisante dans la composition, cette dernière est apte à former un dépôt ayant un transfert inférieur ou égal à 35%. Application au maquillage et au soin des matières kératiniques, notamment de la peau et des lèvres.

WO 2004/028491

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 A61K7/025 A61K7/02 C08F265/06 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 A61K C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 100 29 697 A (BASF AG) 20 December 2001 (2001-12-20)	1-13, 19, 20, 22-24, 53
Y	paragraph '0016! - paragraph '0019! paragraph '0071! claims 1-13; example 6; tables 1,2 ---	1-66
Y	EP 1 082 953 A (OREAL) 14 March 2001 (2001-03-14) paragraphs '0015!, '0016!, '0036!; claims 1-25; examples 2,3,8-12,18-20 ---	1-66
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 May 2004

Date of mailing of the international search report

01/06/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Loiselet-Taisne, S

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/28948 A (PROCTER & GAMBLE; MIDHA SANJEEV ET AL) 25 May 2000 (2000-05-25)  synthèse polymérique de l'exemple 3 claims 1-8; examples 11,13 page 4, line 4 -page 5, line 11 page 7, line 1 - line 4 page 8, line 16 - line 23 ---	1-4,6-8, 10, 33-40, 43-56, 64-66
X	US 6 153 206 A (BEDNAREK MILAN BOHUSLAY ET AL) 28 November 2000 (2000-11-28)  column 2, line 51 - line 62; claims 1-19; examples 1,2 column 2, line 1 - line 24 column 4, line 62 -column 5, line 65 ---	1,2,4, 6-8, 10-13, 19-28, 40-56, 64-66
X	FR 2 296 402 A (OREAL) 30 July 1976 (1976-07-30) claims 1-15; examples 15,B,I; tables I-III ---	1,2,4, 40-44
X	FR 2 809 306 A (OREAL) 30 November 2001 (2001-11-30)  polymère obtenu dans l'exemple 2 example 4 claims 1-35 ---	1,4-8, 10-13, 19-25, 40-44
X	WO 98/42298 A (AVON PROD INC) 1 October 1998 (1998-10-01)  page 2, line 20 - line 34; claims 1-21; examples 2,3,5,7 ---	2,10, 44-56, 64-66
X	US 5 110 582 A (MEINDL HUBERT ET AL) 5 May 1992 (1992-05-05)  instructions G-P column 2, line 50 - line 53; claim 1 column 3, line 14 - line 16 column 4, line 36 ---	1,4,5,8, 10-26, 32-37, 40,43,44
P,X	FR 2 832 719 A (OREAL) 30 May 2003 (2003-05-30)  copolymère de l'exemple 2 claims 1-50; example 4 ---	1-4,6,8, 10, 25-28,53

-/-

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 1 192 930 A (OREAL) 3 April 2002 (2002-04-03) paragraph '0008! paragraph '0071! – paragraph '0076! claims 1-31; example 1</p> <p>-----</p>	1-44,53

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DE 10029697	A	20-12-2001	DE 10029697 A1 AU 7410001 A WO 0196432 A1 EP 1297041 A1 US 2004014872 A1	20-12-2001 24-12-2001 20-12-2001 02-04-2003 22-01-2004
EP 1082953	A	14-03-2001	FR 2798061 A1 EP 1082953 A1 JP 2001089325 A	09-03-2001 14-03-2001 03-04-2001
WO 0028948	A	25-05-2000	WO 0028948 A1 AU 1316199 A	25-05-2000 05-06-2000
US 6153206	A	28-11-2000	NONE	
FR 2296402	A	30-07-1976	LU 71577 A1 BE 837121 A1 CA 1062161 A1 CH 610759 A5 DE 2558928 A1 FR 2296402 A1 GB 1512280 A US 4030512 A	11-11-1976 29-06-1976 11-09-1979 15-05-1979 08-07-1976 30-07-1976 24-05-1978 21-06-1977
FR 2809306	A	30-11-2001	FR 2809306 A1 AU 766061 B2 AU 6245401 A BR 0106661 A CA 2377854 A1 CN 1380828 T EP 1283698 A1 WO 0189470 A1 HU 0302198 A2 JP 2003534264 T RU 2223742 C2 US 2002115780 A1	30-11-2001 09-10-2003 03-12-2001 02-04-2002 29-11-2001 20-11-2002 19-02-2003 29-11-2001 28-10-2003 18-11-2003 20-02-2004 22-08-2002
WO 9842298	A	01-10-1998	AU 6548798 A CA 2284628 A1 EP 1005322 A1 JP 2001518929 T WO 9842298 A1 US 6083516 A US 6267951 B1 US 6303105 B1	20-10-1998 01-10-1998 07-06-2000 16-10-2001 01-10-1998 04-07-2000 31-07-2001 16-10-2001
US 5110582	A	05-05-1992	CA 1192135 A1 DE 3271521 D1 EP 0062002 A2 JP 1635522 C JP 2061441 B JP 57169413 A	20-08-1985 10-07-1986 06-10-1982 20-01-1992 20-12-1990 19-10-1982
FR 2832719	A	30-05-2003	FR 2832719 A1 WO 03046032 A2 US 2003124074 A1	30-05-2003 05-06-2003 03-07-2003
EP 1192930	A	03-04-2002	FR 2814673 A1	05-04-2002

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1192930 A		EP 1192930 A1 JP 2002145726 A US 2002061319 A1	03-04-2002 22-05-2002 23-05-2002

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 A61K7/025 A61K7/02

C08F265/06 A61K7/48

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 A61K C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE 100 29 697 A (BASF AG) 20 décembre 2001 (2001-12-20)	1-13, 19, 20, 22-24, 53
Y	alinéa '0016! - alinéa '0019! alinéa '0071! revendications 1-13; exemple 6; tableaux 1, 2 ---	1-66
Y	EP 1 082 953 A (OREAL) 14 mars 2001 (2001-03-14) alinéas '0015!, '0016!, '0036!; revendications 1-25; exemples 2, 3, 8-12, 18-20 ---	1-66 -/-

 Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

## \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 mai 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

01/06/2004

Norm et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Loiselet-Taisne, S

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 00/28948 A (PROCTER & GAMBLE; MIDHA SANJEEV ET AL) 25 mai 2000 (2000-05-25)  synthèse polymérique de l'exemple 3 revendications 1-8; exemples 11,13 page 4, ligne 4 -page 5, ligne 11 page 7, ligne 1 - ligne 4 page 8, ligne 16 - ligne 23 ----	1-4,6-8, 10, 33-40, 43-56, 64-66
X	US 6 153 206 A (BEDNAREK MILAN BOHUSLAY ET AL) 28 novembre 2000 (2000-11-28)  colonne 2, ligne 51 - ligne 62; revendications 1-19; exemples 1,2 colonne 2, ligne 1 - ligne 24 colonne 4, ligne 62 -colonne 5, ligne 65 ----	1,2,4, 6-8, 10-13, 19-28, 40-56, 64-66
X	FR 2 296 402 A (OREAL) 30 juillet 1976 (1976-07-30) revendications 1-15; exemples 15,B,I; tableaux I-III ----	1,2,4, 40-44
X	FR 2 809 306 A (OREAL) 30 novembre 2001 (2001-11-30)  polymère obtenu dans l'exemple 2 exemple 4 revendications 1-35 ----	1,4-8, 10-13, 19-25, 40-44
X	WO 98/42298 A (AVON PROD INC) 1 octobre 1998 (1998-10-01)  page 2, ligne 20 - ligne 34; revendications 1-21; exemples 2,3,5,7 ----	2,10, 44-56, 64-66
X	US 5 110 582 A (MEINDL HUBERT ET AL) 5 mai 1992 (1992-05-05)  instructions G-P colonne 2, ligne 50 - ligne 53; revendication 1 colonne 3, ligne 14 - ligne 16 colonne 4, ligne 36 ----	1,4,5,8, 10-26, 32-37, 40,43,44
		-/-

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P,X	FR 2 832 719 A (OREAL) 30 mai 2003 (2003-05-30)  copolymère de l'exemple 2 revendications 1-50; exemple 4 ____	1-4,6,8, 10, 25-28,53
A	EP 1 192 930 A (OREAL) 3 avril 2002 (2002-04-03) alinéa '0008! alinéa '0071! - alinéa '0076! revendications 1-31; exemple 1 ____	1-44,53

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 10029697	A	20-12-2001	DE AU WO EP US	10029697 A1 7410001 A 0196432 A1 1297041 A1 2004014872 A1	20-12-2001 24-12-2001 20-12-2001 02-04-2003 22-01-2004
EP 1082953	A	14-03-2001	FR EP JP	2798061 A1 1082953 A1 2001089325 A	09-03-2001 14-03-2001 03-04-2001
WO 0028948	A	25-05-2000	WO AU	0028948 A1 1316199 A	25-05-2000 05-06-2000
US 6153206	A	28-11-2000	AUCUN		
FR 2296402	A	30-07-1976	LU BE CA CH DE FR GB US	71577 A1 837121 A1 1062161 A1 610759 A5 2558928 A1 2296402 A1 1512280 A 4030512 A	11-11-1976 29-06-1976 11-09-1979 15-05-1979 08-07-1976 30-07-1976 24-05-1978 21-06-1977
FR 2809306	A	30-11-2001	FR AU AU BR CA CN EP WO HU JP RU US	2809306 A1 766061 B2 6245401 A 0106661 A 2377854 A1 1380828 T 1283698 A1 0189470 A1 0302198 A2 2003534264 T 2223742 C2 2002115780 A1	30-11-2001 09-10-2003 03-12-2001 02-04-2002 29-11-2001 20-11-2002 19-02-2003 29-11-2001 28-10-2003 18-11-2003 20-02-2004 22-08-2002
WO 9842298	A	01-10-1998	AU CA EP JP WO US US US	6548798 A 2284628 A1 1005322 A1 2001518929 T 9842298 A1 6083516 A 6267951 B1 6303105 B1	20-10-1998 01-10-1998 07-06-2000 16-10-2001 01-10-1998 04-07-2000 31-07-2001 16-10-2001
US 5110582	A	05-05-1992	CA DE EP JP JP JP	1192135 A1 3271521 D1 0062002 A2 1635522 C 2061441 B 57169413 A	20-08-1985 10-07-1986 06-10-1982 20-01-1992 20-12-1990 19-10-1982
FR 2832719	A	30-05-2003	FR WO US	2832719 A1 03046032 A2 2003124074 A1	30-05-2003 05-06-2003 03-07-2003
EP 1192930	A	03-04-2002	FR	2814673 A1	05-04-2002

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1192930 A		EP 1192930 A1 JP 2002145726 A US 2002061319 A1	03-04-2002 22-05-2002 23-05-2002